

УДК 543.42

ПРЯМОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

К. Урманбетов, Ж. Ж. Жеенбаев, Р. А. Таштанов
Институт физики НАН Кыргызской Республики
720071, Кыргызстан, Бишкек, Чуйский проспект, 265 а

Поступила в редакцию 15 сентября 2000 г.

Предложена методика прямого атомно-эмиссионного определения токсичных тяжелых металлов в почвах. Оптимизированы условия анализа почв на двухструйном плазматроне по току и расходу рабочих газов. Подобраны условия, при которых валовый состав почв не оказывает существенного влияния на метрологические характеристики методики.

Урманбетов Карыбай - кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией атомной спектроскопии Института физики Национальной академии наук Кыргызской Республики.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный анализ разнообразных объектов.

Автор 73 печатных работ, 4 авторских свидетельств.

Жеенбаев Жаныбек Жеенбаевич - президент Национальной академии наук Кыргызской Республики, доктор физико-математических наук, академик Национальной акаде-

мии наук Кыргызской Республики, заслуженный деятель науки.

Область научных интересов охватывает широкий спектр проблем по физике низкотемпературной плазмы и оптике и определяет их применение в различных областях науки и техники.

Автор более 250 печатных работ, в том числе 9 монографий, 33 авторских свидетельств.

Таштанов Рустам Абдырасулович - младший научный сотрудник Института физики Национальной академии наук Кыргызской Республики.

Автор 5 печатных работ.

Загрязнение природной среды промышленными отходами и выбросами оказывает вредное действие на окружающую среду, поэтому решение целого ряда задач в области охраны природы требует аналитической информации о концентрации тяжелых токсичных металлов в окружающей среде на уровне ультрамалых концентраций. Под влиянием промышленных отходов и выбросов могут наблюдаться лишь незначитель-

ные превышения фоновых концентраций тяжелых металлов в объектах, но их диагностика крайне важна вследствие исключительной токсичности этих металлов для земных и водных организмов и возможности отдаленных эффектов действия. Поэтому разработка экспрессных и производительных методов определения тяжелых токсичных металлов на основе прямого введения анализируемой пробы в плазму является актуаль-

ной задачей. Необходимый предел обнаружения, точность и воспроизводимость методов могут быть обеспечены применением установки для спектрального анализа, созданной на базе двухструйного плазматрона [1].

Экспериментальная часть

Спектры возбуждали в струе плазмы двухструйного плазматрона введением анализируемой порошковой пробы в виде тонкой струи аэрозвеси при помощи дозатора [2]. Спектры регистрировали на фотопластинки ПФС-01 с чувствительностью 6 ед. ГОСТа и экспозицией 30 с при помощи спектрографа ДФС-13 с решеткой 600 штр./мм при ширине щели 20 мкм через промежуточную диафрагму 5 мм. Плотность почернений аналитических линий измеряли на микроденситометре МД-100. В качестве внутреннего стандарта использовали фон вблизи линий определяемых элементов.

Результаты и их обсуждение

Одним из существенных особенностей двухструйного плазматрона является большая протяженность потока плазмы, что позволяет выбрать наиболее благоприятный участок струи для анализируемых элементов. Наилучшее взаимодействие с порошковым вводимым материалом осуществляется при углах слияния 60° и ламинарном течении плазмы.

Регулированием параметров двухструйного плазматрона (расхода рабочих газов на головках (G) и силы тока (I)) можно в широком интервале изменить интенсивность спектральных линий анализируемых элементов и фона. С целью выбора рабочей зоны в струе и оптимальных рабочих параметров (G, I) исследовали осевые профили излучения спектральных линий определяемых токсичных металлов по высоте струи двухструйного плазматрона. Оптимизация проведена на естественных стандартных образцах состава СП-1.

Следует отметить, что при введении порошковых проб между струями двухструйного плазматрона распределение интенсивности спектральных линий элементов по струе плазмы зависит от крупности частиц порошка и распределения элементов в рядах летучести [3]. Поэтому для исключения влияния дисперсности частиц порошка на интенсивность спектральных линий порошковые пробы (стандарты СП-1) были измельчены до диаметра менее 10 микрон на шаровой мельнице Пульверизетте -5 фирмы "Фрич" ФРГ.

В качестве рабочего аналитического сигнала

была принята разность почернений аналитической линии и непрерывного фона S_ϕ рядом с линией $\Delta S = S_{л+ф} - S_\phi$, где $S_{л+ф}$ - почернение линий вместе с фоном.

Влияние расхода рабочего газа (G) на головках плазматрона. При определенном взаимном расположении плазменных головок и заданном токе ($\alpha=60^\circ$, $I=80$ А) мощность потока плазмы зависит от расхода рабочего газа на головках плазматрона. Поэтому для целей спектрального анализа порошковых проб из почвы необходимо знать влияние расхода рабочего газа на разность почернений спектральных линий и фона анализируемых токсичных тяжелых элементов. В эксперименте расход газа варьировал от 2,5 л/мин до 6,5 л/мин на обе головки.

Измерение большого числа линий в спектрограммах, полученных вдуванием стандартных образцов состава СП-1 в струи плазмы, показало, что изменение разности почернений спектральных линий и фона при различных расходах газа на головках плазматрона зависит от принадлежности линий атому или иону.

С увеличением расхода рабочего газа (G) максимумы (ΔS) ионных линий растут и постепенно смещаются к месту слияния струй (рис. 1.а). Рост максимумов (ΔS) спектральных линий и фона замедляется с расходом газа 4,5 л/мин и снижается при 5,5 л/мин (рис. 1.б). Смещение максимумов и перераспределение (ΔS) спектральных линий в потоке плазмы указывает на изменение скорости испарения частиц, зависящих от температуры и скорости струи, создаваемой различными расходами газов.

При малых расходах газа ($G=2$ л/мин) поток плазмы образован двумя отдельными струями и между ними имеется сравнительно холодная зона. С увеличением расхода газа струи плазмы начинают приближаться друг к другу сильнее и эта зона становится более "нагретой", что благоприятствует росту (ΔS) разности почернений линий и фона. При дальнейшем увеличении расхода газа (более 5 л/мин), по-видимому, затрудняется введение частиц порошка в наиболее горячие зоны плазмы из-за появления обратных потоков, обусловленных газодинамическими соударениями струй плазмы [4], а также уменьшается время пребывания частиц порошка в аналитическом участке из-за увеличения скорости истечения струй плазмы. Следствием данного случая является снижение максимумов разности почернений спектральных линий и фона (ΔS) анализируемых элементов.

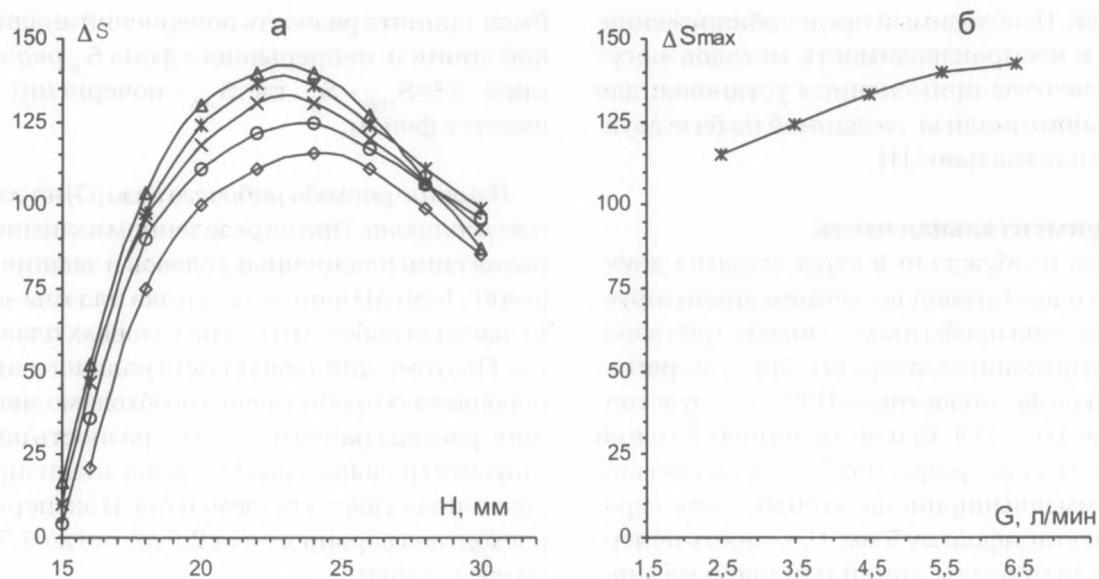


Рис.1. Распределение ΔS линий Cr II 283,56 нм в потоке плазмы (а) и зависимость положения максимумов ΔS (б) от расхода плазмообразующего газа: \square - 2,5 л/мин; \circ - 3,5 л/мин; \times - 4 л/мин; $*$ - 5,5 л/мин; Δ - 6 л/мин

Для атомных линий наблюдается несколько иная зависимость разности почернений спектральных линий и фона от расхода газа (рис. 2.а). Разность почернений спектральных линий и

фона доходит до своего максимального значения при меньших значениях расхода газа, чем разности почернений линий и фона ионных линий, и далее уменьшается (рис. 2.б).

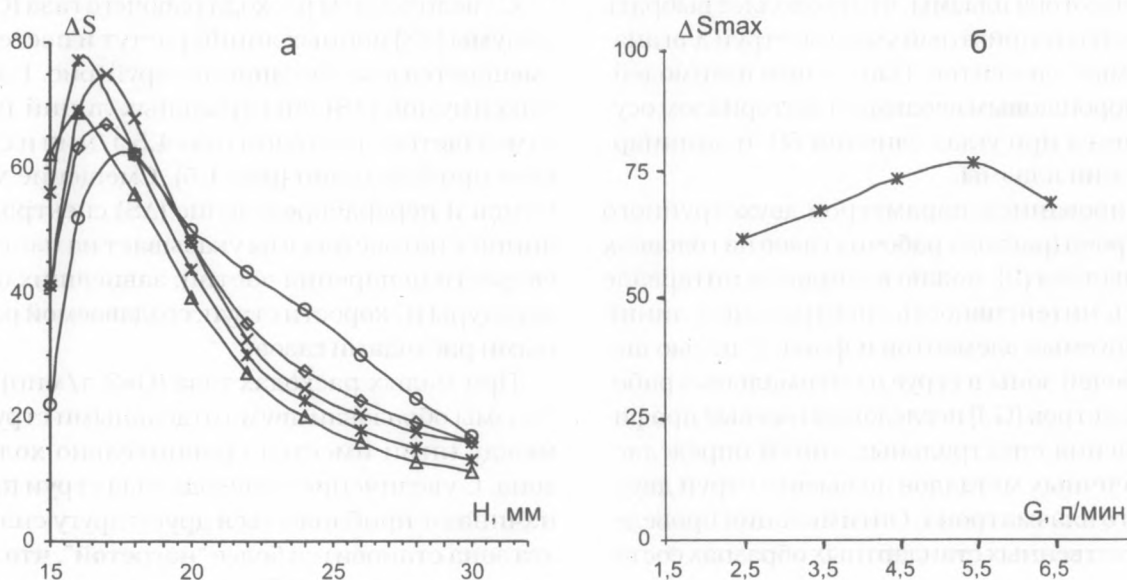


Рис.2. Распределение ΔS линии Cr I 302,43 нм в потоке плазмы (а) и зависимость положения максимумов ΔS от расхода плазмообразующего газа (б): \circ - 2,5 л/мин; \diamond - 3,5 л/мин; \times - 4,5 л/мин; $*$ - 5,5 л/мин; Δ - 6,5 л/мин

Максимум разности почернений ионных спектральных линий элементов и фона при всех расходах газа наблюдается в зонах струи плазмы, расположенных на расстоянии 20–26 мм (рис. 1.а), а для атомных линий, находящихся на расстоянии 15–19 мм (рис.2.а) от среза сопел плазматрона. Эти зависимости позволяют нам выбирать компромиссный участок струи для анализируемых элементов, в котором соотношение линий и

фона для атомных и ионных линий является относительно высоким, что благоприятствует понижению границы пределов обнаружения.

Влияние силы тока в дуге плазматрона. Для изучения распределения разности почернений спектральных линий вдоль потока плазмы в зависимости от силы тока взяты следующие значения токов: 50, 65, 75, 85, 100 А. Плазматрон при

указанных тока работал в режиме: угол слияния между струями плазмы 60° , расход рабочего газа (аргон) 3,5 л/мин, транспортирующего газа 0,6 л/мин.

Спектры, возбуждаемые в струе плазмы двухструйного плазматрона, характеризуются интенсивным фоном, возникающим вследствие высокой концентрации электронов в аналитической области струи плазмы. При постоянных значениях угла слияния струй, расхода газа и при различных значениях тока работы плазматрона максимумы распределения фона по струе плаз-

мы хорошо согласуются с максимумами распределения плотности тока (рис. 3,а). Максимум плотности тока выделяется в месте слияния струй плазмы двухструйного плазматрона. С увеличением силы тока прямо пропорционально растут почернения фона (рис.3,б, кривая 2). Следует отметить, что при постоянных режимах работы плазматрона вдувание в плазму различных веществ не вызывает сдвиг максимумов фона относительно друг друга и фона самой плазмы, а величина фонов становится различной.

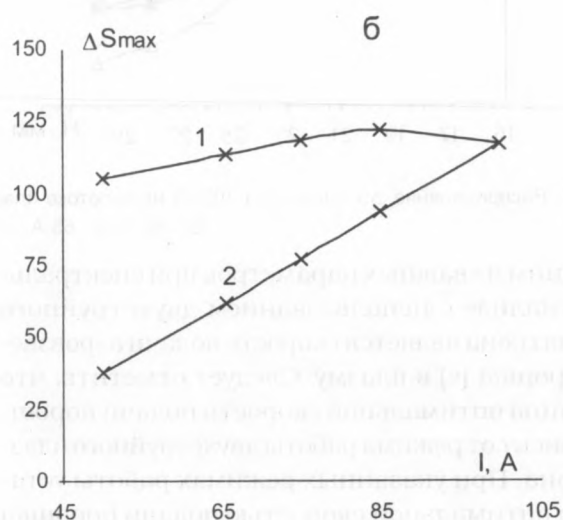
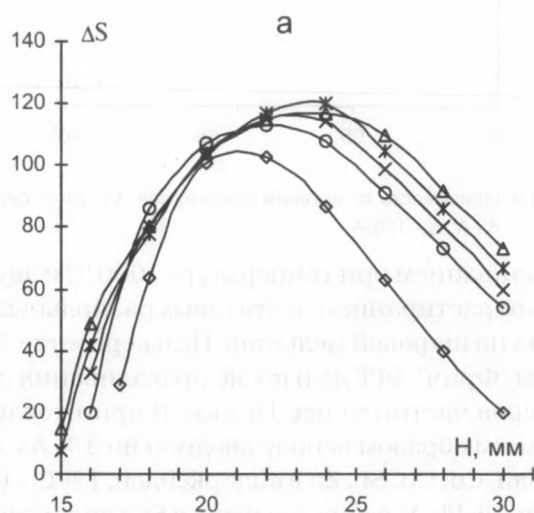


Рис.3. Распределение ΔS линии Cr II 283,56 нм в потоке плазмы (а) и зависимость положения максимумов ΔS (б) (1) и почернений фона (2) от силы тока: \square - 50 А; \circ - 65 А; \times - 75 А; \diamond - 85 А; Δ - 100 А

Место в струе плазмы, где реализуется максимальное значение плотности тока (фона), принято в качестве места слияния струй плазмы двухструйного плазматрона.

Изучение распределения разности почернений линии и фона вдоль потока плазмы в зависимости от силы тока показало, что максимумы (ΔS) ионных линий элементов возрастают (рис.3,б). Это объясняется увеличением степени ионизации вследствие повышения температуры плазмы с ростом силы тока дуги. Начиная с силы тока 80-85 А рост максимумов разности почернений линий и фона ионных линий элементов замедляется (рис.3,б, кривая 1) ввиду того, что с ростом силы тока почернение фона растет быстрее, чем почернение линий элементов (рис.3,б, кривая 1).

Распределение (ΔS) для атомных линий вдоль потока плазмы представлено на рис.4,а. С увеличением силы тока (до 65 А) немного растут максимумы разности почернений линий и фона (ΔS) атомных линий элементов (рис. 4,б), а при дальнейшем росте сила тока (ΔS) медленно падает.

Это, по-видимому, связано с температурой струй плазмы. Следует отметить, что максимумы (ΔS) атомных линий легко- и среднелетучих элементов появляются до места слияния струй плазмы, где температура еще не достигла максимальной величины, а максимумы (ΔS) ионных линий находятся за местом слияния струй плазмы.

Отсюда следует, что если при анализе порошковых проб на двухструйном плазматроне используются в качестве аналитических ионные и атомные линии, то оптимальным является значение силы тока 75 А. При использовании в качестве аналитических только атомных линий элементов нужно пользоваться силой тока 65 А.

Таким образом, проведение экспериментов по спектроскопическому изучению исследования веществ в струе плазмы в зависимости от расхода рабочего газа и силы тока в дуге плазматрона позволило достаточно уверенно выбирать оптимальные условия испарения порошковых проб для количественного определения целого ряда элементов. Ими оказались угол слияния 60° , сила тока 75 А, расход рабочего газа 3,5 л/мин.

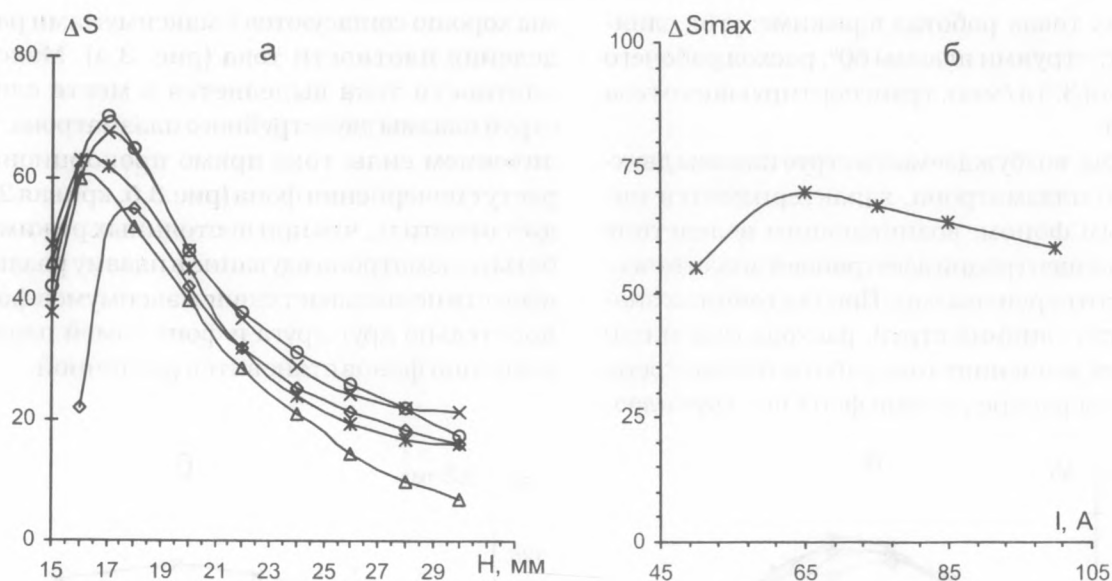


Рис. 4. Распределение ΔS линии Cr I 302,43 нм в потоке плазмы (а) и зависимость положения максимумов ΔS (б) от силы тока: \square - 50 А; \circ - 65 А; \times - 75 А; $*$ - 85 А; Δ - 100 А

Одним из важных параметров при спектральном анализе с использованием двухструйного плазматрона является скорость подачи аэрозвеси порошка (v) в плазму. Следует отметить, что величина оптимальной скорости подачи порошка зависит от режима работы двухструйного плазматрона. При указанных режимах работы установки оптимальной скоростью подачи порошка для определения тяжелых токсичных металлов является $v = 25$ мм/с.

Практическое применение. Исследуемый источник возбуждения спектров широко используется для многоэлементного определения в таких сложных для спектрального анализа объектах, как почва. Сложность его анализа связана с переменным составом основ, в виде которых находятся определяемые элементы. Отсюда возникают погрешности анализа, обусловленные неконтролируемыми изменениями состава проб. Нами был проведен спектральный анализ различных почв с помощью искусственно приготовленных стандартных образцов состава и государственных стандартных образцов состава, измельченных до крупности менее 10 мкм.

Состав основы образцов сравнения подбирали по рекомендациям [5] с учетом состава почв, распространенных в нашей республике. Основные компоненты искусственной основы образцов сравнения для анализа почв смешивали в следующих соотношениях (%): SiO_2 - 72; Al_2O_3 - 20; Fe_2O_3 - 2; CaCO_3 - 1,5; MgCO_3 - 1,5; Na_2CO_3 - 1,5; K_2SO_4 - 1,5. Основу готовили из спектрально чистых и чистых для анализа реагентов смешиванием, про-

каливанием при температуре 1000°С и двукратным растиранием в агатовых размольных сосудах на шаровой мельнице Пульверизетте-5 фирмы "Фрич" ФРГ до и после прокаливании до размеров частиц менее 10 мкм. В приготовленную таким образом основу вводили по 3 % As в виде соли, Cd, Cu, Sb, Zn в виде оксидов, 1 % Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, V в виде оксидов, а Sr в виде соли. Последующие образцы сравнения готовили разбавлением этого образца основой в три раза до концентрации $(1-3) \cdot 10^{-5}\%$. Затем искусственные образцы сравнения и измельченные государственные стандартные образцы состава СП-2, СП-3, СА-1, СГ-2 смешивали с буфером - графитовым порошком ОСЧ-8-4 - в соотношении 1:1.

Подготовка почвенных проб к анализу. Навеску пробы, насыпанную в фарфоровые тигли, помещают в холодную муфельную печь и прокаливают в течение 6 часов при постепенном повышении температуры до 500°С. Прокаленную пробу массой 2 г истирали на вибромельнице Пульверизетте-5 до крупности частиц менее 10 мкм. После этого пробу смешивали с угольным порошком ОСЧ-8-4 в соотношении 1:1. Пробы, искусственно приготовленные образцы сравнения и государственные образцы сравнения насыпали в отдельные стаканчики с внутренним диаметром 6 мм длиной 41 мм и сжигали в двухструйном плазматроне. Оптимальный участок струи плазмы проектировался на щель спектрографа ДФС-13 при введении порошка в виде тонкой струи аэрозвеси. Спектры пробы фотографировались на фотопластинке ПФС-0,2 с экспозицией 30 с при щели

спектрографа 20 мкм дважды. Установка работала при оптимальном режиме, как указано выше. Пластины проявляли в стандартном проявителе. Почернения спектральных линий фотометрировались с помощью микрофотометра МД-100. Градуировочные графики построены в координатах (ΔS , $\lg C$), где C - концентрация определяемых элементов. В качестве внутреннего стандарта использовали фон вблизи линий определяемых элементов.

Для построения градуировочных графиков использовали образцы сравнения, приготовленные нами на основе искусственного силиката, и стандартные образцы почв и горных пород. На

рис. 5 представлены градуировочные графики в координатах ΔS - $\lg C$ для некоторых тяжелых токсичных металлов. Видно, что точки, соответствующие различным стандартным образцам сравнения, приготовленным искусственно, ложатся на одну прямую, что свидетельствует об устранении влияния матрицы на результаты определений. Последнее обстоятельство подтверждает, что анализ различных почв можно проводить по единым образцам сравнения, т.к. спектральный анализ порошковых проб в струе двухструйного плазматрона практически устраняет влияние основы на результаты определений.

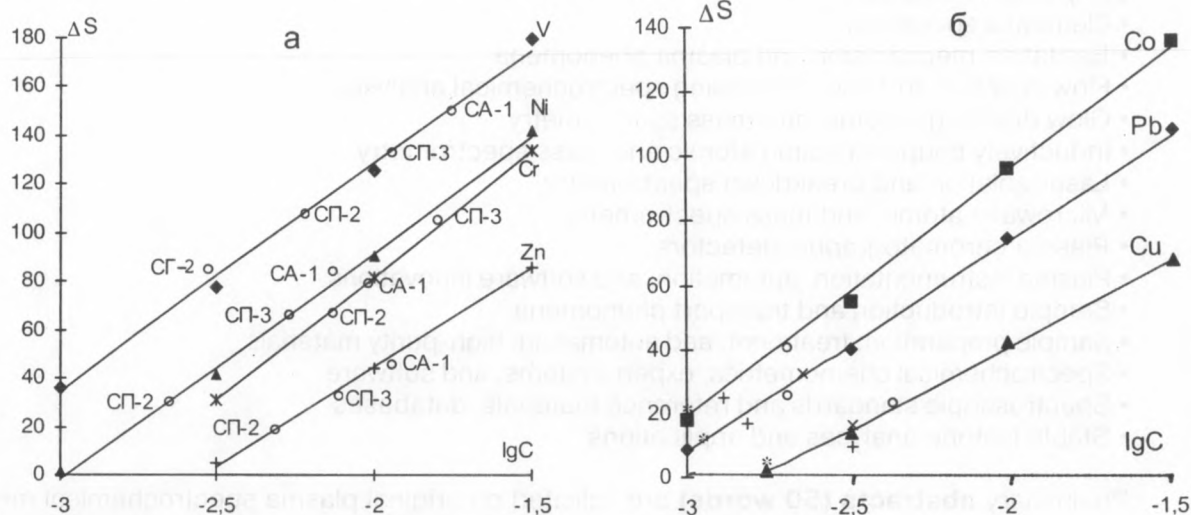


Рис. 5. Градуировочные графики для определения V, Ni, Cr, Zn (а) и Co, Pb, Cu (б): × - СГ-2; * - СП-2; + - СП-3; о - СА-1

Методика характеризуется относительным стандартным отклонением воспроизводимости S_r - 0,08-0,11.

По разработанной методике было проанализировано 110 образцов почв из различных зон Кара-Балтинского горнорудного комбината.

Выводы

Разработана методика прямого спектрального определения токсичных тяжелых металлов в почвах. Используемый в работе двухструйный плазматрон и буфер (угольный порошок ОСЧ-4-8) снижают влияние основы и позволяют проводить определения в широком интервале концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плазменная установка для спектрального анализа и перспективы ее использования / Ж.Ж.Жеенбаев, К.Урманбетов, А.Чылымов и др. // III региональная конференция "Аналитика Сибири 90": Тез. докл. Иркутск, 1990. С. 51-52.
2. Устройство для ввода порошковых проб в плазму. /К.Урманбетов, Ж.Ж.Жеенбаев, А.Чылымов. А.с. №1271204, 1986.
3. Особенности спектрального определения элементов в горных породах с использованием мощного

- двухструйного дугового плазматрона / А.К.Русанов, Н.Т.Батова, А.М.Быбочкина, Ж.Ж.Жеенбаев. и др // Ж.анал. хим. 1981. Т.36, №12. С.2383-2392.
4. Структура потока плазмы двухструйного плазматрона / М.К.Асаналиев, Ж.Ж.Жеенбаев, М.А.Самсонов, В.С.Энгельшт. Фрунзе: Илим, 1980.27 с. (Препринт).
5. Карьянин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 206 с.

* * * * *